

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    7 月 2 2 日  
Date of Application:

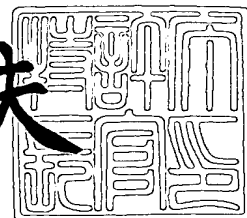
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 5 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 8 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2329

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/520  
G03C 7/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 落合 美郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉田 和昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

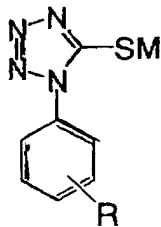
【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアニン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行なった後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、かつ該現像処理工程の搬送速度が27.8mm/秒以上100mm/秒以下で、該漂白定着工程が1秒以上30秒以下であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(I)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有した塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

【化1】

一般式 (I)



(一般式(I)中、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。)

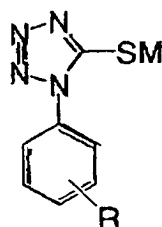
【請求項2】 ハロゲン化銀乳剤層が、塩化銀含有率が90モル%以上で、かつ沃化銀含有率が0.05モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載のカラー画像形成方法。

【請求項3】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が0.01g/m<sup>2</sup>以上0.45g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって 27.8 mm/秒以上 100 mm/秒以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、1 秒以上 30 秒以下の漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高速シート搬送用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、かつイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含有した塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化 2】

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。)

【請求項 5】 ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率が 90 モル%以上で、かつ沃化銀含有率が 0.05 モル%以上 1 モル%以下であることを特徴とする請求項 4 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 6】 総塗設銀量が 0.01 g/m<sup>2</sup>以上 0.45 g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関するものであり、詳しくは高速搬送処理に適したハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。特にシート形態で高速搬送処理したときに濃度ムラが少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法に関する。

#### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

近年、写真処理サービス業界においては、カラーネガ、リバーサル感光材料ならびにデジタルカメラ等からカラープリントを得るためのカラープリントシステムが、プリント現像処理を専門に行うラボ（カラー現像所）ばかりでなく写真店等でも広く普及してきている。このカラープリントシステムの露光方法は、カラーネガ等のフィルムの投影光をカラーペーパーに入射して感光材料を面露光する、いわゆる直接（アナログ）露光方式が主流であったが、デジタルカメラからカラープリントを得ることのできるデジタル露光を利用する焼付装置、すなわちフィルムに記録された画像を光電的に読み取り、その情報をデジタル信号化し画像処理を施した後に、この画像データに応じて変調した記録光によって走査露光して画像を記録するデジタル露光方式が実用化され、広く普及されつつある。

#### 【0 0 0 3】

これらのデジタル露光方式のカラープリントシステムにおいては、感光材料はロール状に巻かれており、マガジンと呼ばれる取りだしスリット付きロール収納容器に装填され、ロール状感光材料は、使用に際してするっとから引き出されて搬送される。従来、感光材料は搬送途中で切断されることなくロール形態で露光及び現像処理が行われ、乾燥後に所望の長さに切断されて1枚のプリントを得るいわゆるロール搬送方式によりカラープリントが作製された。この方式では、プリント1枚ごとの境界を明示するためのコマ情報を形成する必要があり、その部分が無駄になってしまう。

#### 【0 0 0 4】

このため最近では感光材料を予めプリントサイズに切断してシート状とした後に露光および現像処理が行われるシート搬送方式を採用したカラープリントシス

テムが実用化され始めている。この搬送方式においては、シート状に切断された感光材料は、搬送ローラー対、およびベルトコンベアによる搬送方法の両方式を採用することにより走査露光ムラのない搬送が行なわれ、その後現像処理される。現像処理工程ではシート状の感光材料が搬送ローラー対により搬送される。このようなカラープリントシステムに望まれることとしては時間あたりのプリント出力数が多く、またこの様な生産性の高いシステムが比較的コンパクトな装置で実現できることが好ましい。このため現像処理工程の搬送速度は従来と比較して高速化したシステムに代わりつつある。

#### 【 0 0 0 5 】

しかし、このような搬送速度の高速化は、カラー感光材料すなわちカラーペーパーに対しては、一層の高照度露光適性と、現像処理安定性及び迅速処理性が求められる。この要請に対しては、例えばハロゲン化銀乳剤の相反則特性の改良、カップラーの現像主薬酸化体と効率的なカップリング反応により発色するためのカップラーおよびカップラー分散物による改良、これらを含む感光材料全体の設計に及ぶ改良などが当業界で検討されてきた。しかしながら、上記カラー現像処理システムに求められる生産性や取り扱い性のさらなる向上のためには、上記改良努力にもかかわらず、なお感光材料および現像処理システム面の改善が望まれている。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、上記した市場の要請に応えるものであり、具体的には、感光材料をシート形態で高速搬送処理を行なって現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少ないカラープリントが得られ、しかも高生産性でかつ安価にカラープリントが得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

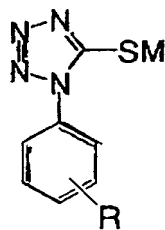
前記の本発明の課題は、以下の感光材料と画像形成方法によって解決される。すなわち、本発明は、以下の通りである。

1. 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して、シート状の裁断と、像様露光を行なった後、カラー発色現像工程、漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を施す画像形成方法であって、かつ該現像処理工程の搬送速度が27.8mm/秒以上100mm/秒以下で、該漂白定着工程が1秒以上30秒以下であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(I)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有した塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含んでいることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0008】

【化3】

一般式 (I)



【0009】

一般式 (I) において、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。

【0010】

2. ハロゲン化銀乳剤層が、塩化銀含有率が90モル%以上で、かつ沃化銀含有率が0.05モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とする上記1に記載のカラー画像形成方法。

3. ハロゲン化銀カラー写真感光材料の総塗設銀量が0.01g/m<sup>2</sup>以上0.

45g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする上記1または2に記載のカラー画像形成方法。



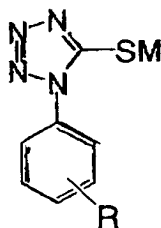
## 【0011】

4. 像様露光後シート状の形態で搬送ローラーによって  $27.8 \text{ mm/秒}$  以上  $100 \text{ mm/秒}$  以下の搬送速度で搬送されながらカラー発色現像工程、1秒以上30秒以下の漂白定着工程、及びリンス工程を含む現像処理を経ることによりカラー画像を形成する高速シート搬送カラー処理用のハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、かつイエロー色素形成カップラー含有青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成緑感光性カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有赤感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有した塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【0012】

## 【化4】

## 一般式 (I)



## 【0013】

一般式 (I) において、Mはカチオンを表す。Rは原子量が100以下の原子又は原子量の総和が100以下の基を表す。

## 【0014】

5. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、塩化銀含有率が90モル%以上で、かつ沃化銀含有率が0.05モル%以上1モル%以下であることを特徴とする上記4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

6. 総塗設銀量が  $0.01 \text{ g/m}^2$  以上  $0.45 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする上記4または5に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【0015】

7. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、式 (AuCh1)、式 (AuCh2) 及び式 (AuCh3) で表される化学増感剤の少なくとも一つで化学増感されていることを特徴とする上記 4～6 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Mは置換または無置換のメチレン基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR<sub>2</sub>を表し、R<sub>1</sub>は、Xと結合して分子を構成する原子団を表し、R<sub>1</sub>とMは互いに結合して環を形成してもよい。また、R<sub>3</sub>及びW<sub>2</sub>は、置換基を表し、W<sub>1</sub>及びW<sub>3</sub>はハメットの置換基定数σ<sub>p</sub>値が正の値である電子吸引性基を表す。Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表す。

## 【0016】

8. ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が、イリジウム化合物を含有していることを特徴とする上記 4～7 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【0017】

9. 反射支持体上にハロゲン化銀乳剤層が設けられていることを特徴とする上記 4～8 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

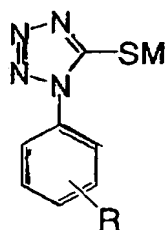
以下に本発明について詳しく説明する。

はじめに、本発明で用いられる高塩化銀型ハロゲン化銀乳剤について説明する。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、一般式 (I) で表される化合物を含有する。

## 【0019】

## 【化 5】

## 一般式 (I)



## 【0020】

一般式 (I) において、Mはカチオンを表し、水素イオン、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン）、アンモニウムイオン、4置換アンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン）及び銀イオンが好ましい。

## 【0021】

Rは原子量が100以下または原子量の総和が100以下の基を表し、具体的には例えば水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基があり、これらの基には原子量の総和が100以下の範囲で置換基を有してもよい。Rとして好ましいものは水素原子、塩素原子、エトキシ基であり、水素原子がより好ましい。

## 【0022】

一般式 (I) で表される好ましい化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができるが、これらのみに限定されるものではない。

具体例をしては、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルホメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-アセチルフェニル)メルカプトテトラゾール、1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メチルスルホアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(

2-アミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ヒドロキシエチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-プロピルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-クロロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-ブロモフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-カルボキシメチルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、などを挙げることができる。なお、上記のメルカプト基の水素原子は、上記した他のカチオンであってもよい。また、これらの化合物は、2種以上を併用してもよい。併用によって、発明の効果を増大できる場合もある。

上記の中でも好ましい一般式(I)の化合物は、1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールである。

### 【0023】

一般式(I)で表される化合物は、Rが表す原子の原子量または基の原子量の和が本発明外の100より大きい場合には、画像の濃度ムラの抑制作用も不十分となる。

ハロゲン化銀乳剤中にこれらの化合物を含有させることによって、感光材料の圧力敏感性が減少し、圧力増感も圧力減感も受けにくくなり、結果としてシート形態で高速搬送処理を行なって露光及び現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少なくなる。したがって、本発明の写真感光材料は、以下に述べる特徴を持つハロゲン化銀粒子に加えて、一般式(I)の化合物を感光材料の構成層中、特に乳剤層中に加えることによって、発明の効果を著しく高めている。

### 【0024】

一般式(I)で表される化合物は、感光材料の保存性及び感光材料を処理して得られる画像のムラを抑制するために、感光材料製造過程において $0.1\text{ mg/m}^2$ から $5.0\text{ mg/m}^2$ となるように添加することが好ましく、 $0.12\text{ mg/m}^2$ から $4.9\text{ mg/m}^2$ 添加することがより好ましい。また、感光材料中に含まれるハロゲン化銀1モル当たり $10\text{ mg}$ から $2700\text{ mg}$ 添加されることが好ま

しい。一般式 (I) の化合物の添加時期は、感光材料製造のいずれの時期 (ハロゲン化銀粒子形成、物理熟成、化学増感、塗布液調整中等) においても添加することができるが、少なくとも化学熟成及び／または塗布液調整中に添加することが好ましく、より好ましいのは、粒子形成後に添加する、化学増感終了時に添加する又は塗布液に添加する方法である。また、調製中の複数の塗布液に分轄して添加することもできる。

#### 【0 0 2 5】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。粒子形状は特に制限はないが、実質的に  $\{1 0 0\}$  面を持つ立方体、1 4 面体の結晶粒子 (これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)、8 面体の結晶粒子、主表面が  $\{1 0 0\}$  面または  $\{1 1 1\}$  面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。

#### 【0 0 2 6】

塩化銀含有率は 9 0 モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は 9 3 モル%以上が好ましく、9 5 モル%以上が更に好ましい。臭化銀含有率は硬調で潜像安定性に優れることから 0. 1 ~ 7 モル%であることが好ましく、0. 5 ~ 5 モル%であることが更に好ましい。沃化銀含有率は高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0. 0 5 ~ 1 モル%であることが好ましく、0. 0 5 ~ 0. 5 0 モル%が更に好ましく、0. 0 7 ~ 0. 4 0 モル%が最も好ましい。本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が好ましい。

#### 【0 0 2 7】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、

広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

#### 【0028】

本発明のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

#### 【0029】

本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量

で構成されていることが更に好ましい。

#### 【0030】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

#### 【0031】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

#### 【0032】

本発明の高塩化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と塩化物塩の混合溶液として



添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第 5, 389, 508 号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

#### 【0033】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化銀乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の 50% より外側から行うのが好ましく、より好ましくは 70% より外側から、最も好ましくは 85% より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の 98% より内側で、最も好ましくは 96% より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の 50% より外側から行うのが好ましく、より好ましくは 70% より外側から行うのがよい。

#### 【0034】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング／TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えば Phi Evans 社製 TRIF TII 型 TOF-SIMS を用いて測定できる。TOF-SIMS 法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング／TOF-SIMS 法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング／TOF-SIMS 法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有するこ



とが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

### 【 0 0 3 5 】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

### 【 0 0 3 6 】

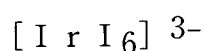
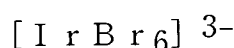
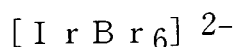
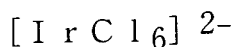
イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.7  $\mu$ m以下であることが好ましく、0.6  $\mu$ m以下であることが更に好ましく、0.5  $\mu$ m以下であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.5  $\mu$ m以下であることが好ましく、0.4  $\mu$ m以下であることが更に好ましく、0.3  $\mu$ m以下であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径0.6  $\mu$ mの粒子は辺長約0.48  $\mu$ mの立方体粒子に相当し、球相当径0.5  $\mu$ mの粒子は辺長約0.40  $\mu$ mの立方体粒子に相当し、球相当径0.4  $\mu$ mの粒子は辺長約0.32  $\mu$ mの立方体粒子に相当し、球相当径0.3  $\mu$ mの粒子は辺長約0.24  $\mu$ mの立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の50%以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

## 【0037】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式 (I) で表されるイリジウム錯体以外にも、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6 配位錯体中に Cl、Br または I が混在していてもよい。Cl、Br または I をリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

## 【0038】

以下に、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



## 【0039】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い 6 配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を 1 つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が 5 以下の鎖状化合物および／または 5 員環あるいは 6 員環の複素環化合物を挙げることが出

来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

#### 【0040】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モルから $1 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6}$ モルから $5 \times 10^{-4}$ モル添加することが最も好ましい。

#### 【0041】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)錯体としては、例えばジチオシアン酸金(I)カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金(I)3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

#### 【0042】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウム　ビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モルである。

### 【0043】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Reserch Disclosure, 37154）、ソリッド ステート イオニクス（Solid State Ionics）第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt.Rend.Hebt.Seances Acad.Sci.Sect.B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Reserch Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径 5 0 nm 以下のものを用いることが好ましく、平均粒径 1 0 nm 以下がより好ましく、平均粒径 3 nm 以下が更に好ましい。この粒径は TEM 写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 $\text{Au}_2\text{S}_1$  でもよく、 $\text{Au}_2\text{S}_1 \sim \text{Au}_2\text{S}_2$  の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $\text{Au}_2\text{S}_{1.1} \sim \text{Au}_2\text{S}_{1.8}$  が更に好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれ ICP やヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオニン（硫化水素やその塩を含む）が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり金原子として  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モルである。

#### 【 0 0 4 5 】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $\text{AuCh}^-$  を放出可能な分子を用いることができる。ここで Au は Au(I) を表し、Ch は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 $\text{AuCh}^-$  を放出可能な分子とは、例えば、 $\text{AuCh-L}$  で表される金化合物が挙げられる。ここで、L は  $\text{AuCh}$  と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Au に対して、Ch-L とともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $\text{AuCh-L}$  で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させると Ch が S の場合  $\text{AgAuS}$  を、Ch が Se の場合  $\text{AgAuSe}$  を、Ch が Te の場合  $\text{AgAuTe}$  を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、L がアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式 (AuCh 1)、式 (AuCh 2)、式 (AuCh 3) で表される化合物が挙げられる。

#### 【 0 0 4 6 】



ここで、Au は Au(I) を表し、Ch は硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、M は置換または無置換のメチレン基を表し、X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR

$2$ を表し、 $R_1$ は、 $X$ と結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、 $R_2$ は、水素原子及び置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。 $R_1$ と $M$ は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (AuCh 1) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 $X$ は酸素原子、硫黄原子が好ましく、 $R_1$ はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩（ $\alpha$  金チオグルコース等の金チオグルコース、金パ-アセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu(I)塩（金パ-アセチルセレノグルコース、金パ-アセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。

#### 【 0 0 4 7 】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 $R_3$ 及び $W_2$ は、置換基（例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、 $W_1$ はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が正の値である電子吸引性基を表す。 $R_3$ と $W_1$ 、 $R_3$ と $W_2$ 、 $W_1$ と $W_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (AuCh 2) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 $R_3$ は、水素原子及びアルキル基が好ましく、 $W_1$ 及び $W_2$ はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHSAu$ 、 $CH_3CO(CH_3OCO)C=CHSAu$ などが挙げられる。

#### 【 0 0 4 8 】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 $E$ は置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 $W_3$ はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が正の値である電子吸引性基を表す。

式 (AuCh 3) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子で

あるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 $W_3$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。化合物の具体例としては、 $AuSCH(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$ 、 $AuSCH_2CH_2CN$ などが上げられる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0049】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

#### 【0050】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリアルアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

#### 【0051】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒド

ロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など)、米国特許第5, 556, 741号明細書の一般式(A)で表されるヒドロキシルアミン類(米国特許第5, 556, 741号明細書の第4欄の第56行~第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる)、特開平11-102045号公報の一般式(I)~(III)で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

#### 【0052】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄~第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

#### 【0053】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モル当り、 $0.5 \times 10^{-6}$ モル~ $1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-6}$ モル~ $5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。

#### 【0054】

本発明において、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ



発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

#### 【0055】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

#### 【0056】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2，6-ナフタレンジカルボン酸（NDCA）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

#### 【0057】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40～1.0 g/mlであることが好ましく、0.50～0.70 g/mlがより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは10～100  $\mu$ mが好ましく、15～70  $\mu$ mがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙

基体の厚さの比は0.05~0.2が好ましく、0.1~0.15がさらに好ましい。

#### 【0058】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5~50 $\mu\text{m}$ が好ましく、10~30 $\mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が0.7~1.1 $\text{g}/\text{ml}$ であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

#### 【0059】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは1~100 $\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3質量%であり、更に好ましくは0.001~0.5質量%である。

#### 【0060】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

#### 【0061】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色

ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を 0.35 ~ 0.8 の範囲に設定するのが好ましい。

#### 【0062】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 E P 0, 3 3 7, 4 9 0 A 2 号明細書の第 2 7 ~ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の 680 nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に 2 ~ 4 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

#### 【0063】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 E P 0 3 3 7 4 9 0 A 2 号明細書の第 2 7 ~ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 E P 0 8 1 9 9 7 7 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5 - 1 2 7 3 2 4 号公報、同 5 - 1 2 7 3 2 5 号公報、同 5 - 2 1 6 1 8 5 号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

#### 【0064】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好

ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

#### 【0065】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

#### 【0066】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ス

テイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表 1 に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカブラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカブラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカブラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カブラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0068】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、総塗設銀量が $0.01\text{ g/m}^2$ 以上0

． 45 g/m<sup>2</sup>以下であり、好ましくは、0.05 g/m<sup>2</sup>以上0.45 g/m<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは0.1 g/m<sup>2</sup>以上0.40 g/m<sup>2</sup>以下である。

総塗設銀量がこの範囲を超えている場合には、現像処理負荷が増大して、現像進行及び脱銀速度の遅れが生じて、むら、復色不良、漂白かぶりが起こり易くなり、総塗設銀量がこの範囲に満たない場合には、発色濃度が不十分で好ましい画質が得られない。

#### 【0069】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカップラーとしては、その他、特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号明細書の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカップラーも有用である。

また、本発明はWO-98/33760号の一般式(II)及び(III)、特開平10-221825号公報の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

#### 【0070】

本発明に使用可能なシアン色素形成カップラー（単に、「シアンカップラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カップラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(II)で表されるカップラー及び特開平6-347960号公報の一般式(I)で表されるカップラー並びにこれらの特許に記載されている例示カップラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカップラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式(ADF)で表されるシアンカップラーが好ましい。上記以外のシアンカップラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカップラー、米国特許第5,888,716号に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカップラー、米国特許第4,873,183号明細書、同第4,916,051号明細書に記

載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号公報、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号公報、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

#### 【0 0 7 1】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2 号明細書に記載の 3 - ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（4 2）の 4 当量カプラーに塩素離脱基をもたせて 2 当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭 6 4 - 3 2 2 6 0 号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例 3、8、3 4 が特に好ましい）、欧州特許 E P 0 4 5 6 2 2 6 A 1 号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 4 9 0 9 号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

#### 【0 0 7 2】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平 1 1 - 2 8 2 1 3 8 号公報に記載の一般式（I）で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号 0 0 1 2 ~ 0 0 5 9 の記載は例示シアンカプラー（1）~（4 7）を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

#### 【0 0 7 3】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような 5 - ピラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭 6 1 - 6 5 2 4 5 号公報に記載されたような 2 級又は 3 級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2、3 又は 6 位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 6 5 2 4 6 号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 1 4 7 2 5 4 号公報に記載されたようなアルコキシフェニル



スルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第 2 2 6 , 8 4 9 A 号明細書や同第 2 9 4 , 7 8 5 A 号明細書に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリアルオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平 8 - 1 2 2 9 8 4 号公報に記載の一般式 (M-I) で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号 0 0 0 9 ~ 0 0 2 6 はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第 8 5 4 3 8 4 号明細書、同第 8 8 4 6 4 0 号明細書に記載の 3' 位と 6 位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

#### 【0 0 7 4】

また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許 E P 0 4 4 7 9 6 9 A 1 号明細書に記載のアシル基に 3 ~ 5 員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 2 5 5 2 A 1 号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第 9 5 3 8 7 0 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 1 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 2 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 3 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 4 A 1 号明細書、同第 9 5 3 8 7 5 A 1 号明細書等に記載のピロール-2 又は 3 - イル若しくはインドール-2 又は 3 - イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第 5 , 1 1 8 , 5 9 9 号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が 1 - アルキルシクロプロパン-1 - カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

#### 【0 0 7 5】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(又は不存在下で)ロードブルラテックスポリマー(例えば米国特許第 4 , 2 0 3 , 7 1 6 号明細書)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーと

ともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

#### 【0076】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

#### 【0077】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

## 【0 0 7 8】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 3 p p m 以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは 2 0 m g / m<sup>2</sup> 以下、更に好ましくは 1 0 m g / m<sup>2</sup> 以下、最も好ましくは 5 m g / m<sup>2</sup> 以下である。

## 【0 0 7 9】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭 6 3 - 2 7 1 2 4 7 号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜 p H は 4 . 0 ~ 7 . 0 が好ましく、より好ましくは 4 . 0 ~ 6 . 5 である。

## 【0 0 8 0】

本発明における写真構成層構成層中の総塗設ゼラチン量は 3 g / m<sup>2</sup> 以上 6 g / m<sup>2</sup> 以下であることが好ましく、3 g / m<sup>2</sup> 以上 5 g / m<sup>2</sup> 以下であることが更に好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が 3 μ m ~ 7 . 5 μ m であることが好ましく、更に 3 μ m ~ 6 . 5 μ m であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることを両立するために、膨潤膜厚が 8 μ m ~ 1 9 μ m であることが好ましく、更に 9 μ m ~ 1 8 μ m であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、3 5 ℃ の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。本発明における塗布銀量は、0 . 2 g / m<sup>2</sup> ~ 0 . 5 g / m<sup>2</sup> であることが好ましく、0 . 2 g / m<sup>2</sup> ~ 0 . 4 5 g / m<sup>2</sup> であることが更に好ましく、0 . 2 g / m<sup>2</sup> ~ 0 . 4 0 g / m<sup>2</sup> であることが最も好ましい。

## 【0 0 8 1】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節

等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0082】

本発明の感光材料は、感光材料をシート状に裁断する工程と、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。露光工程は、裁断工程の前でも後でもよく、また露光しながら裁断してもよい。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

#### 【0083】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色を

カットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

#### 【0084】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

#### 【0085】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の間、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては $10^{-4}$ 秒以下、更に好ましくは $10^{-6}$ 秒以下である。

#### 【0086】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光する場合に効果を発現し易い。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。発行波長は430nm～450nmであることが、本発明の効果を際立たせる意味で好ましい。

レーザー光源として具体的には、波長 4 3 0 ~ 4 6 0 nm の青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約 1 0 6 0 nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有する  $\text{LiNbO}_3$  の SHG 結晶により波長変換して取り出した約 5 3 0 nm の緑色レーザー、波長約 6 8 5 nm の赤色半導体レーザー（日立タイプ No. HL 6 7 3 8 MG）、波長約 6 5 0 nm の赤色半導体レーザー（日立タイプ No. HL 6 5 0 1 MG）などが好ましく用いられる。

#### 【 0 0 8 7 】

上記のような露光を施してから、発色現象を開始するまでのいわゆる潜像時間は、9 秒以内の短時間にした場合に、本発明の効果が発現し易い。好ましくは 6 秒以内の時間で大きな効果が得られる。露光装置と処理機が分離独立したシステムでは、潜像時間は長くなるために本発明の効果が発現しにくい。露光装置と処理機が合体したプリンターで、トータルのプリント時間を迅速にしたシステムにおいて、本発明の効果が発現し易い。

#### 【 0 0 8 8 】

つぎにカラー現像処理工程について説明する。

本発明の感光材料及び画像形成方法に適用されるカラー現像処理は、カラー現像工程、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

#### 【 0 0 8 9 】

ここで、カラー現像時間（即ちカラー現像工程を行う時間）は 4 5 秒以下が好ましく、より好ましくは 3 0 秒以下、さらに好ましくは 2 8 秒以下、特に好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上、最も好ましくは 2 0 秒以下 6 秒以上である。同様に、漂白定着時間（即ち漂白定着工程を行う時間）は 3 0 秒以下 1 秒以上であり、好ましくは 2 8 秒以下、さらに好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上、特に好ましくは 2 5 秒以下 6 秒以上である。上記した本発明のハロゲン化銀感光材料は、カラー現

像工程のみ出なく、漂白定着も迅速に行なわれる。また、リンス（水洗又は安定化）時間（即ちリンス工程を行う時間）は、9 0 秒以下が好ましく、より好ましくは3 0 秒以下、さらに好ましくは3 0 秒以下6 秒以上である。

#### 【0 0 9 0】

なお、カラー現像時間とは、感光材料がカラー現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料がカラー現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料がカラー現像液を離れ次の処理工程の漂白定着液に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計をカラー現像時間をいう。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、リンス（水洗又は安定化）時間とは、感光材料がリンス液（水洗又は安定化液）中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

#### 【0 0 9 1】

カラー現像工程、漂白定着工程、リンス工程の処理液温度は、一般には3 0 ～4 0 ℃であるが、迅速処理では、3 8 ～6 0 ℃が好ましく、より好ましくは4 0 ～5 0 ℃である。

#### 【0 0 9 2】

また、リンス液量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、リンス液（水洗水）温度、リンス液（水洗タンク）の数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式におけるリンス液タンク（水洗タンク）数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（J o u r n a l o f t h e S o c i e t y o f M o t i o n P i c t u r e a n d T e l e v i s i o n E n g i n e e r s）第6 4 巻、p. 2 4 8 ～2 5 3（1 9 5 5 年5 月号）に記載の方法で、求めることができる。

通常多段向流方式における段数は3 ～1 5 が好ましく、特に3 ～1 0 が好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

多段向流方式によれば、リンス液量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み量を減じる観点から現像処理（リンス工程）を行った後すぐにスクイズローラや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平 3 - 1 5 7 6 5 0 号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

## 【 0 0 9 5 】

前記した処理工程に使用される処理組成物の構成成分及びそれらから調製される処理液について説明する。構成成分については、特別な場合を除いて、処理組成物（処理剤）、それから調製される処理液を区別することなく、まとめて記述し、構成成分濃度については、原則として調製した処理液中の濃度を記すこととする。

## 【 0 0 9 6 】

なお、処理組成物は、使用に際して定められた比率で水などの溶媒と混合されて母液（タンク液）又は補充液が調製されるが、本明細書においては、タンク液と補充液とを区別する格別の意味がない限り、両者を併せて使用液と表現している。

## 【 0 0 9 7 】

カラー現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー現像主薬を含有する。

カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬、とくに p - フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれ



らに限定されるものではない。

【0098】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アニリン
- 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アニリン
- 6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン
- 7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン
- 8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル)アニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アニリン
- 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-( $\beta$ -メトキシエチル)アニリン
- 11) 4-アミノ-3-メチル-N-( $\beta$ -エトキシエチル)-N-エチルアニリン
- 12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル)アニリン
- 13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチル)アニリン
- 15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン
- 16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン
- 17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0099】

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物 5), 6), 7), 8) 及び 12) であり、その中でも化合物 5) と 8) が好ましい。また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第 1 級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液 1 L 当たり 2 ミリモル～200 ミリモル、好ましくは 6 ミリモル～100 ミリモル、より好ましくは 10 ミリモル～40 ミリモルとなるように加えられる。

#### 【0100】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）は、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

#### 【0101】

カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤は、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

#### 【0102】

カラー現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを  $3.5 \times 10^{-2}$  ～  $1.5 \times 10^{-1}$  モル/L 含有することが多いが、塩素

イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

#### 【0103】

臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では  $1 \sim 5 \times 10^{-3}$  モル/L 程度、また、プリント材料の処理では、 $1.0 \times 10^{-3}$  モル/L 以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多い。

#### 【0104】

本発明においては、現像液の pH が 9.0 ~ 13.5、補充液の pH が 9.0 ~ 13.5 になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、その pH 値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。

#### 【0105】

処理液を調製したときに、上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0 以上の高 pH 領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

#### 【0106】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム

(サリチル酸ナトリウム)、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(5-スルホサリチル酸ナトリウム)、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム(5-スルホサリチル酸カリウム)などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

緩衝剤は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 Lあたり0.01~2モル、好ましくは0.1~0.5モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0107】

カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1 L当り0.1 g~10 g程度になるように添加する。

#### 【0108】

本発明に係るカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明

細書に表わされるチオエーテル系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 Lあたり0.001~0.2モル、好ましくは0.01~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0109】

本発明にかかわるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1 Lあたり0.001~0.2モル、好ましくは0.001~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0110】

本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物が好ましい。ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、例えば、特開平6-329936号、同7-140625号、同10-140849号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「染色ノート」第9版(色染社)、165~168頁に記載されており、その中に記載されている

化合物の中でも、Blankophor BSU liq. 及び Hakkol BRK が好ましい。

#### 【0111】

漂白剤としては、アミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩に加えてそのほかの公知の漂白剤も用いることができる。併用できる漂白剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の鉄 (III) 錯塩、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。

#### 【0112】

好ましいアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は、以下に例示されるアミノポリカルボン酸の鉄 (III) 錯塩である。すなわち、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸 (SS 体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸を挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸 (SS 体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄 (III) 錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの鉄 (III) 錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で鉄 (III) 錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤は鉄 (III) 錯塩を形成する以上に過剰に用いられる。

#### 【0113】

漂白剤パート中の漂白剤の濃度は、処理組成物から調製した処理液の漂白剤濃度が 0.01~1.0 モル/L、好ましくは 0.03~0.80 モル/L、更に好ましくは 0.05~0.70 モル/L、更に好ましくは 0.07~0.50 モル/L となるように定められる。

#### 【0114】

漂白剤パートには、種々の公知の有機酸（例えば酢酸、乳酸、グリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸、クエン酸、酒石酸、グルタル酸、乳酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平9-211819号公報に記載の一般式（A-a）で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式（B-b）で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が1 L当たり0.005～3.0モルが好ましく、さらに好ましくは0.05～1.5モルとなるように定められる。

#### 【0115】

漂白剤パートと組み合わせて漂白定着液処理組成物を構成する定着剤パートは、定着剤として、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤から選択される1種あるいは2種以上を混合して含有させることができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。定着剤パートの定着薬品の濃度は、漂白定着液を調製したときにその調合液1 Lあたり0.1～3モルとなるように設計されるのが好ましく、更に好ましくは0.2～2.0モルの範囲に設計される。

#### 【0116】

定着剤パートには、保恒剤として亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02～1.0 モル/L（調製した処理液の濃度として）含有させることが好ましい。

#### 【0117】

以下は、漂白剤パートと定着剤パートを混合し、必要があれば若干の水も加え

て調製した漂白定着液について述べるが、漂白剤パートと定着剤パートのいずれのパートに含有させておいてもよい漂白定着液構成成分もこの項に含めて説明する。

#### 【0 1 1 8】

漂白定着液処理組成物の溶解時pH領域は、3～8が好ましく、更には4～8が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。

pHを調整するためには、必要に応じて定着剤パート側にアルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

#### 【0 1 1 9】

本発明の漂白定着液処理組成物の構成によって、漂白定着液の補充量は顕著に低補充化することが可能で、感光材料1m<sup>2</sup>あたり20～50mlが好ましく、更に好ましくは25ml～45mlであり、最も好ましくは25～40mlである。漂白定着液の補充量は、漂白剤パートと定着剤パートに分割するのが好ましく、この場合、漂白定着液の補充量は、上記漂白剤パートと定着剤パートの補充量の総量を指すものである。また、リンス液（水洗水及び／又は安定化液）の補充量はリンス液全体で50ml～200mlであることが好ましい。

#### 【0 1 2 0】

定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくはないが、必要があれば処理剤を製造することができる。安定浴処理剤には、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の減菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、



日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

以上で本発明の表はK定着液濃厚処理組成物を用いる現像処理方法について説明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

#### 【0 1 2 1】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。

本発明において、自動現像機の搬送の線速度が1 0 0 mm/秒以下であることが好ましい。より好ましくは2 7 . 8 mm/秒～8 0 mm/秒、特に好ましくは2 7 . 8 mm/秒～5 0 mm/秒である。

#### 【0 1 2 2】

カラーペーパー用自動現像機の搬送は、カラーペーパーを最終サイズにカットしてから現像処理を行なう方式（シート型搬送方式）と、長巻で現像処理し、処理後に最終サイズにカットする方式（シネ型搬送方式）とがある。シネ型搬送方式は画像間に2 mm程度の感光材料の無駄がでるため、シート型搬送方式が好ましい。

#### 【0 1 2 3】

本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ $\text{cm}^2$ ）を槽中の液体槽（ $\text{cm}^3$ ）で割った値を開口率とすると、開口率は0 . 0 1（ $\text{cm}^{-1}$ ）以下が好ましく、0 . 0 0 5 以下がより好ましく、特に0 . 0 0 1 以下が最も好ましい。

#### 【0 1 2 4】

また、空気と接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。

具体的には、プラスチック製の浮きなどを液面に浮かべる方法や、処理液と混ぜらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

#### 【0 1 2 5】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは 1 0 秒以下、より好ましくは 7 秒以下、更に好ましくは 5 秒以下である。

また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理液の混入を防止するために、混入防止板を取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

#### 【 0 1 2 6 】

クロスオーバー時間を全くなす方法として、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号記載のブレードによる液中搬送構造を用いることが特に好ましい。この方法では、処理槽間にブレードを設け、液漏れを防止し、感光材料は通過させることで、クロスオーバー時間をゼロにできる。

このブレードによる液中搬送構造に、特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号記載の液循環方向を下方向に流す液循環構造、循環系に多孔材質プリーツ状フィルターを設置することが特に好ましい。

#### 【 0 1 2 7 】

本発明にかかわる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白定着液において好ましい。

このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平 1 - 2 5 4 9 5 9 号や同 1 - 2 5 4 9 6 0 号公報記載の漂白定着槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白定着槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白定着槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報 9 4 - 4 9 9 2 5 号 1 頁右欄 2 6 行目～同 3 頁左欄 2 8 行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

#### 【 0 1 2 8 】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を少なくしたり、排気

ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。

蒸発量を減少させる手段として、特開平6-110171号記載の「処理槽の上部空間の湿度を80%RH以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図1、2記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられているが、好ましい排気量としては毎分 $0.1\text{ m}^3 \sim 1\text{ m}^3$ であり、特に好ましくは、 $0.2\text{ m}^3 \sim 0.4\text{ m}^3$ である。

#### 【0129】

感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分 $4\text{ m}^3 \sim 20\text{ m}^3$ が好ましく、特に $6\text{ m}^3 \sim 10\text{ m}^3$ が好ましい。

セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することが好ましく、APSフォーマット及び35mm幅のフィルムでは $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 、ブローニーフィルムでは $55 \sim 65^\circ\text{C}$ が最適である。乾燥時間は5秒～2分が好ましく、特に5秒～60秒がより好ましい。

#### 【0130】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0131】

##### 実施例1

(乳剤B-1の調製)

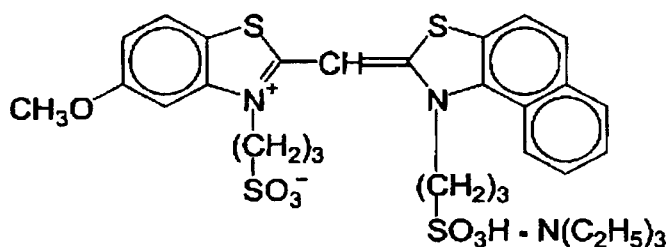
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.54\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリ

ウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2.5 モル%）および  $K_4[Ru(CN)_6]$  を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $2 \times 10^{-5}$  モルになる量添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $6 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.4 \times 10^{-7}$  モルになる量および  $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $2.2 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

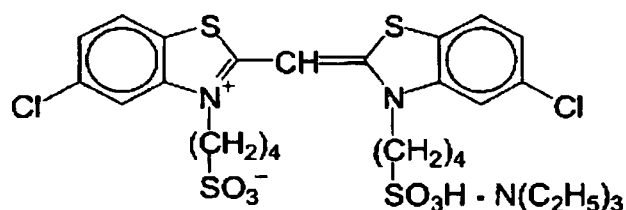
【0132】

【化6】

(増感色素 A)



(増感色素 B)



【0133】

(乳剤 B-2 の調製)

乳剤 B-1 において、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり 0. 3 モル%）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-2 とした。

#### 【 0 1 3 4 】

（乳剤 B-3 の調製）

乳剤 B-1 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、及び 1-（4-メトキシフェニル）-5-メルカプトテトラゾールを添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-3 とした。

#### 【 0 1 3 5 】

（乳剤 B-4 の調製）

乳剤 B-2 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、及び 1-（4-メトキシフェニル）-5-メルカプトテトラゾールを添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-4 とした。

#### 【 0 1 3 6 】

（乳剤 G-1 の調製）

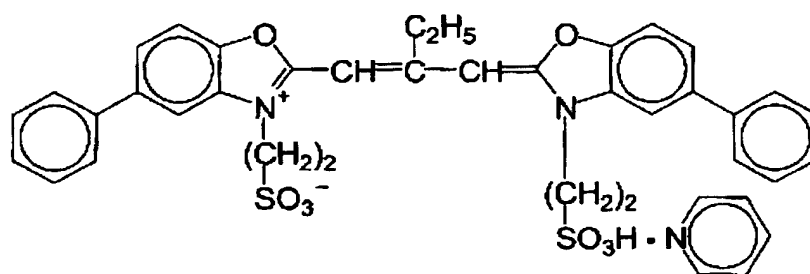
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 0. 4 0  $\mu$  m、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_4 [Ru(CN)_6]$  を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3. 0 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、 $K_2 [IrCl_6]$  を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が 9 2 % の時点から 9 8 % の時点にかけて、 $K_2 [Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  水溶液を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5. 4 \times 10^{-7}$  モルになる量および  $K_2 [Ir(H_2O)Cl_5]$  水溶液を出来上りのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 2.

2 × 10<sup>-6</sup>モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0137】

【化7】

(増感色素D)



【0138】

(乳剤G-2の調製)

乳剤G-1において、硝酸銀の添加が91%終了した時点で沃化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%）を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-2とした。

【0139】

(乳剤G-3の調製)

乳剤G-1の化学増感終了時に、更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-3とした。

【0140】

(乳剤G-4の調製)

乳剤G-2の化学増感終了時に、更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及

び 1 - ( 4 - メ ト キ シ フ ェ ニ ル ) - 5 - メ ル カ プ ト テ ト ラ ゾ ールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 G - 4 とした。

#### 【 0 1 4 1 】

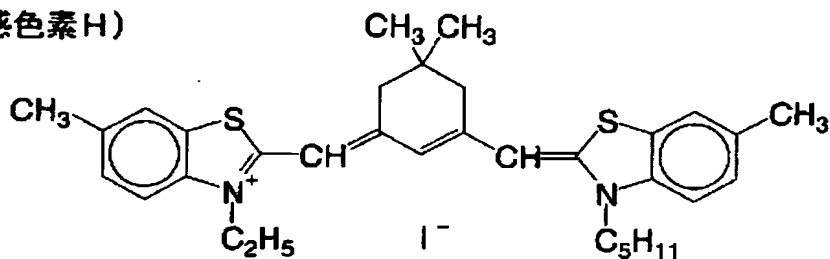
(乳剤 R - 1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.35\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 80 % の時点から 90 % の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3.0 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 80 % の時点から 100 % の時点にかけて、臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル%) を添加した。硝酸銀の添加が 83 % の時点から 88 % の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が 92 % の時点から 98 % の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.4 \times 10^{-7}$  モルになる量および  $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $2.2 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5 - トリメチル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R - 1 とした。

#### 【 0 1 4 2 】

## 【化 8】

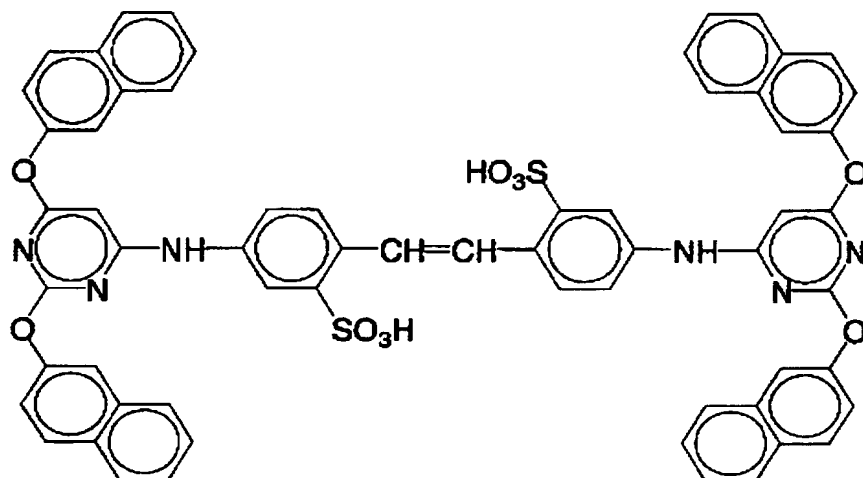
(増感色素 H)



【0143】

## 【化 9】

(化合物 I)



【0144】

(乳剤 R-2 の調製)

乳剤 R-1 において、硝酸銀の添加が 91% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.2 モル%）を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 R-2 とした。

【0145】

(乳剤 R-3 の調製)

乳剤 R-1 の化学増感終了時に、更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、及び 1-(4-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加したこと



のみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 R - 3 とした。

#### 【 0 1 4 6 】

(乳剤 R - 4 の調製)

乳剤 R - 2 の化学増感終了時に、更に 1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、1 - ( 5 - メチルウレイドフェニル ) - 5 - メルカプトテトラゾール、及び 1 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 5 - メルカプトテトラゾールを添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 R - 4 とした。

#### 【 0 1 4 7 】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

#### 【 0 1 4 8 】

第一層塗布液調製

イエローカプラー ( E x Y ) 5 7 g、色像安定剤 ( C p d - 1 ) 7 g、色像安定剤 ( C p d - 2 ) 4 g、色像安定剤 ( C p d - 3 ) 7 g、色像安定剤 ( C p d - 8 ) 2 g を溶媒 ( S o l v - 1 ) 2 1 g 及び酢酸エチル 8 0 m l に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 2 3 . 5 質量%ゼラチン水溶液 2 2 0 g 中に高速攪拌乳化機 ( デイゾルバー ) で乳化分散し、水を加えて 9 0 0 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B - 1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

#### 【 0 1 4 9 】

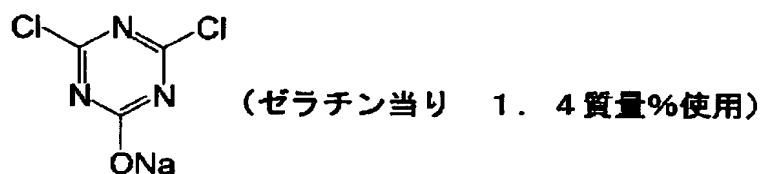
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1 - オキシ - 3, 5 - ジクロロ - s - トリアジンナトリウム塩 ( H - 1 )、( H - 2 )、( H - 3 ) を用いた。また、各層に A b - 1、A b - 2、A b - 3、及び A b - 4 をそれぞれ全量が 1 5 . 0 m g / m<sup>2</sup>、6 0

． 0 m g / m<sup>2</sup>、 5． 0 m g / m<sup>2</sup>及び 10． 0 m g / m<sup>2</sup>となるように添加した  
 。

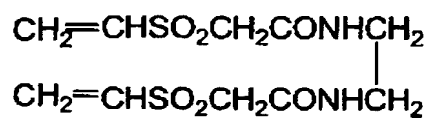
【0150】

【化10】

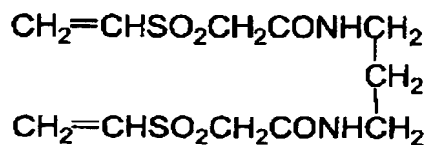
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



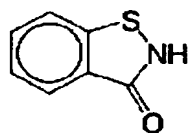
(H-3) 硬膜剤



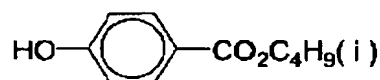
【0151】

## 【化 1 1】

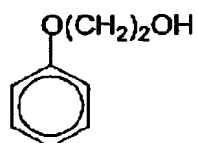
(A b - 1) 防腐剤



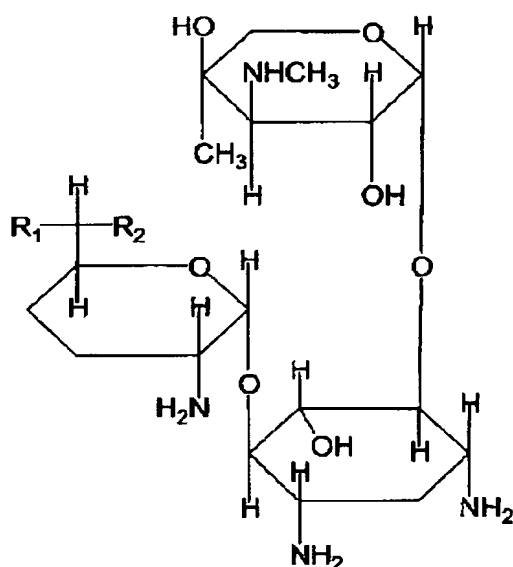
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

## 【0 1 5 2】

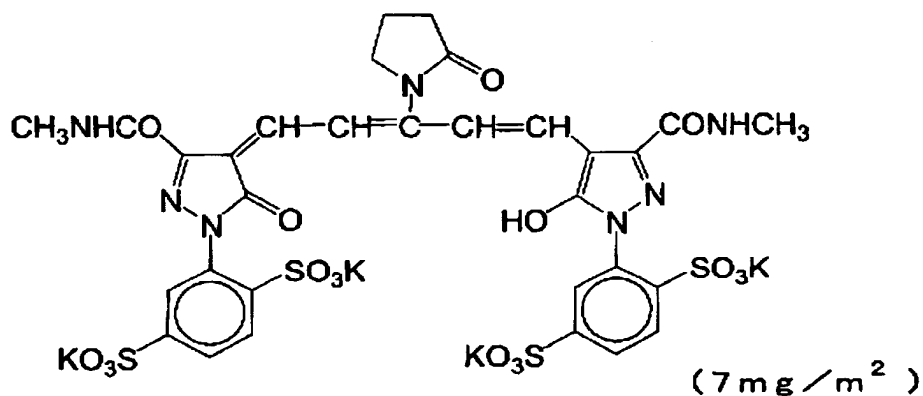
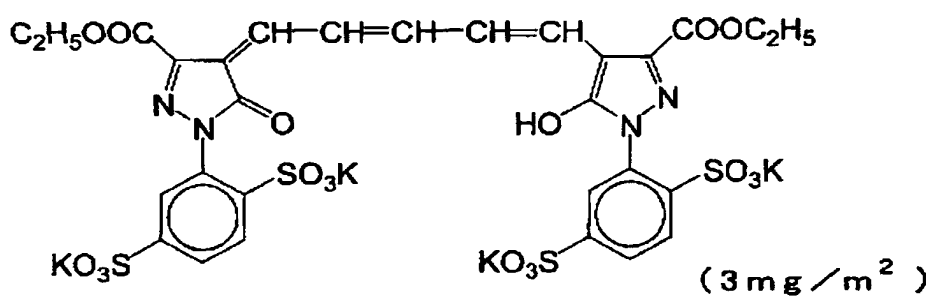
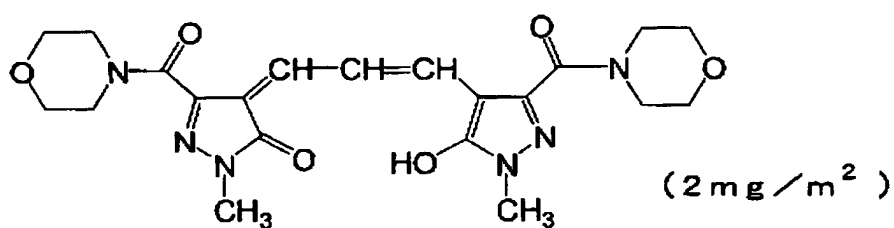
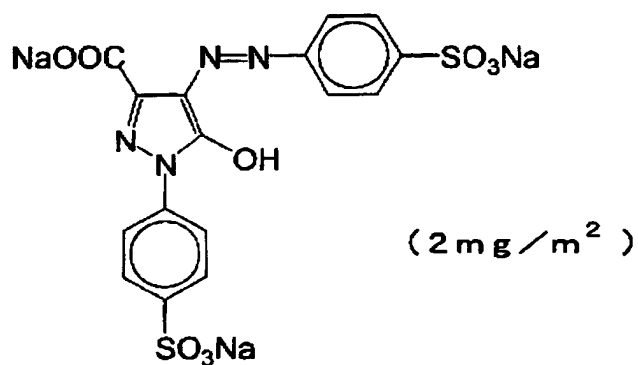
また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ および $0.6 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。

赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量

比 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0) を 0. 0 5 g / m<sup>2</sup> 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 m g / m<sup>2</sup>、6 m g / m<sup>2</sup>、1 8 m g / m<sup>2</sup> となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【 0 1 5 3 】

【化 1 2】



【 0 1 5 4 】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 ( g / m <sup>2</sup> ) を表す。ハロゲン化銀

乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (T i O<sub>2</sub>; 含有率 1 6 質量%、Z n O; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0. 0 3 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 B-1	0. 2 4
ゼラチン	1. 0 0
イエローカプラー (E x Y)	0. 4 6
色像安定剤 (C p d-1)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d-2)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d-3)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d-8)	0. 0 2
溶媒 (S o l v-1)	0. 1 7

【0 1 5 5】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 5 0
混色防止剤 (C p d-4)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d-5)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-6)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 1
溶媒 (S o l v-1)	0. 0 3
溶媒 (S o l v-2)	0. 1 1

【0 1 5 6】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G-1	0. 1 4
ゼラチン	1. 3 6
マゼンタカプラー (E x M)	0. 1 5

紫外線吸収剤 (U V - A)	0 . 1 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 4)	0 . 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 2 0

## 【 0 1 5 7 】

## 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 3 6
混色防止層 (C p d - 4)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0 . 0 8

## 【 0 1 5 8 】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 1	0 . 1 2
ゼラチン	1 . 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 3
シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2

色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

**【 0 1 5 9 】**

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

## 第七層 (保護層)

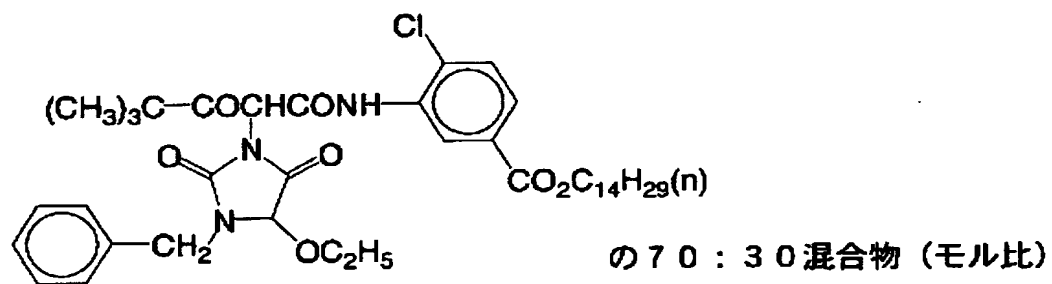
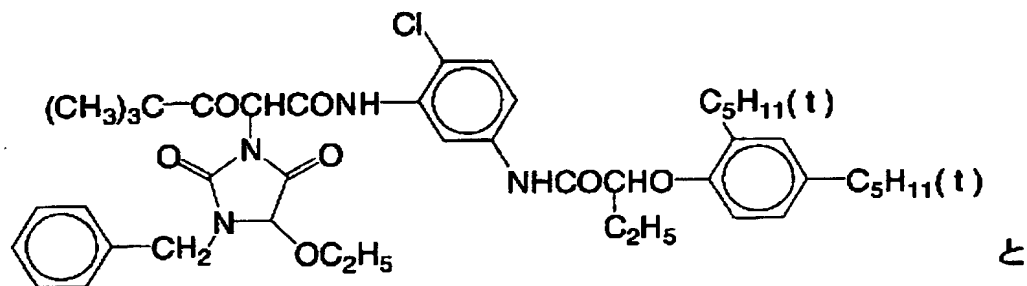
ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

**【 0 1 6 0 】**



【化 13】

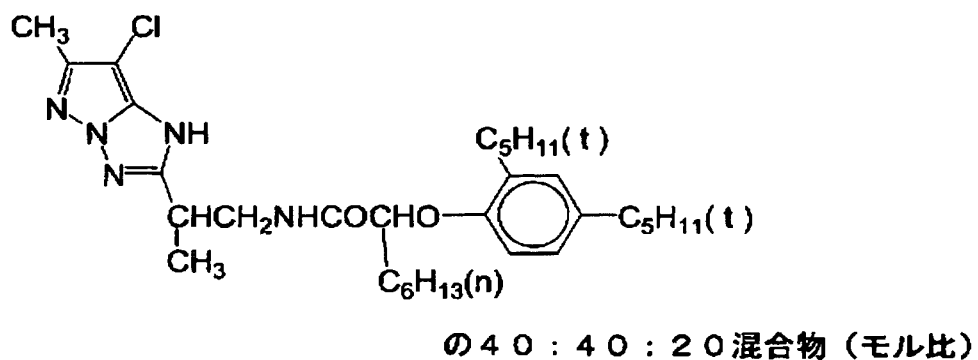
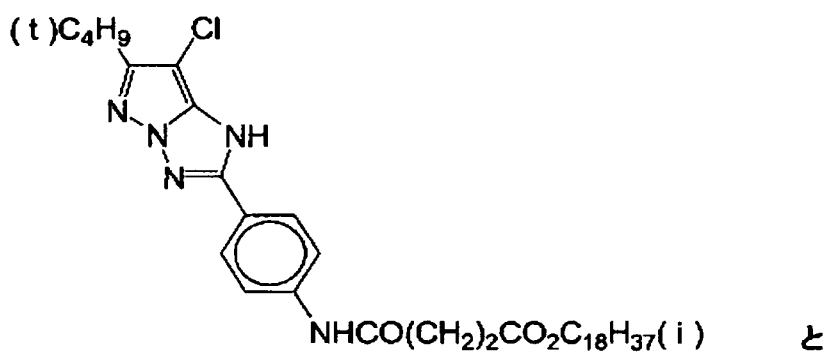
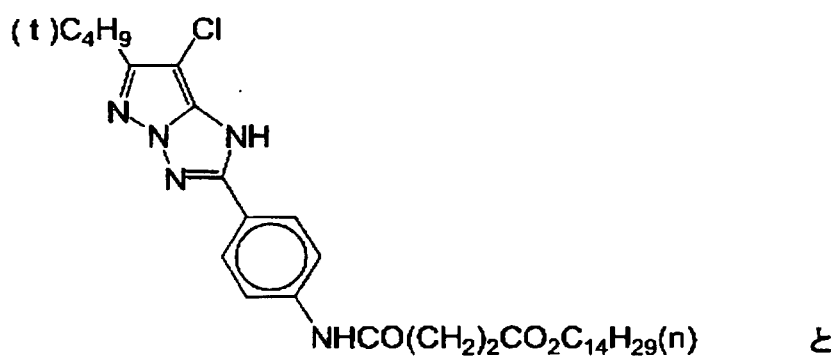
(E x Y-1) イエローカブラー



【0161】

【化 14】

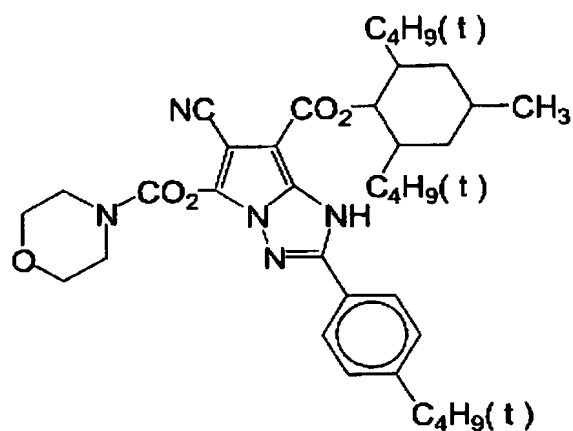
(E x M) マゼンタカプラー



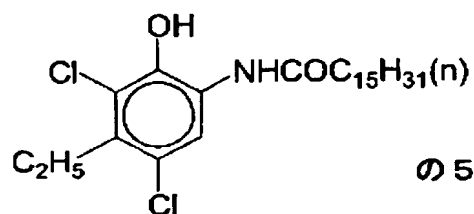
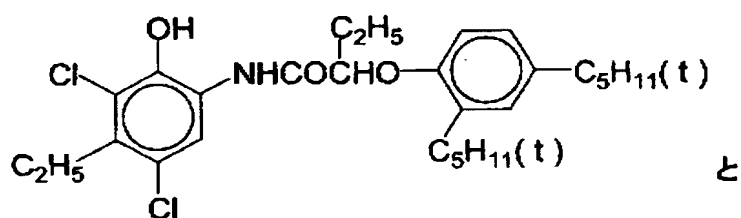
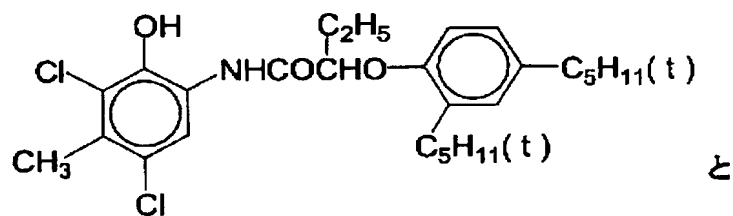
【0162】

【化 15】

(Ex C-2) シアンカブラー



(Ex C-3) シアンカブラー

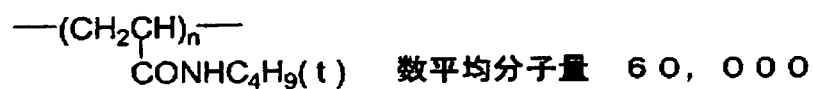


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

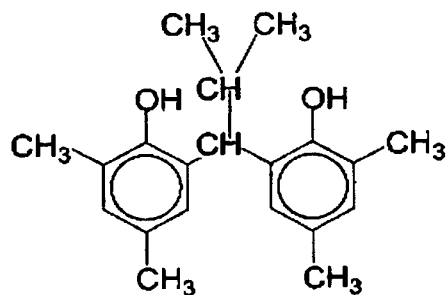
【0163】

【化16】

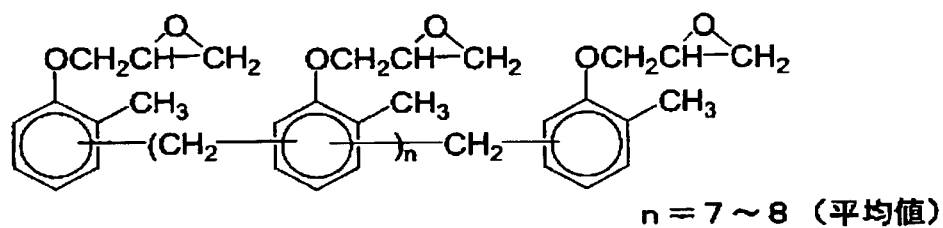
(Cpd-1) 色像安定剤



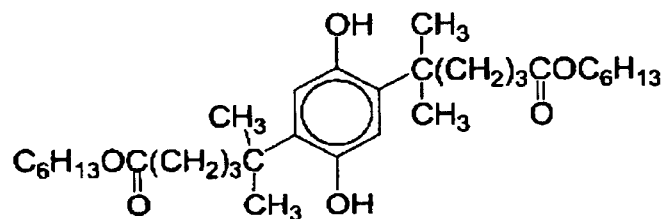
(Cpd-2) 色像安定剤



(Cpd-3) 色像安定剤



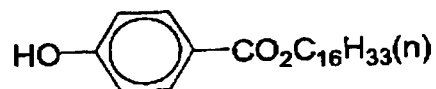
(Cpd-4) 混色防止剤



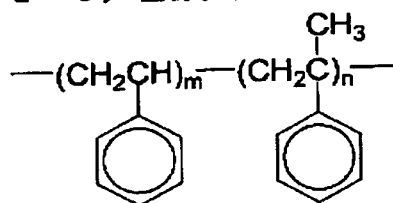
【0164】

【化17】

(Cpd-5) 色像安定剤



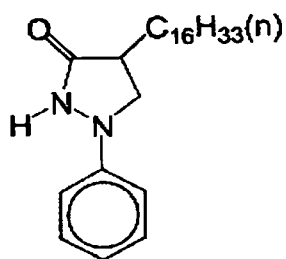
(Cpd-6) 色像安定剤



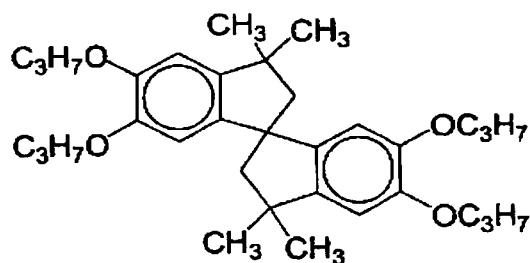
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$ 

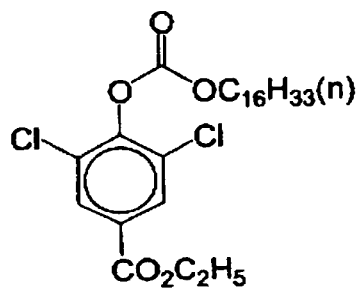
(Cpd-7) 色像安定剤



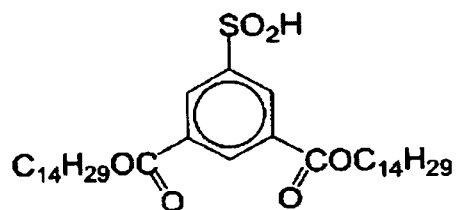
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



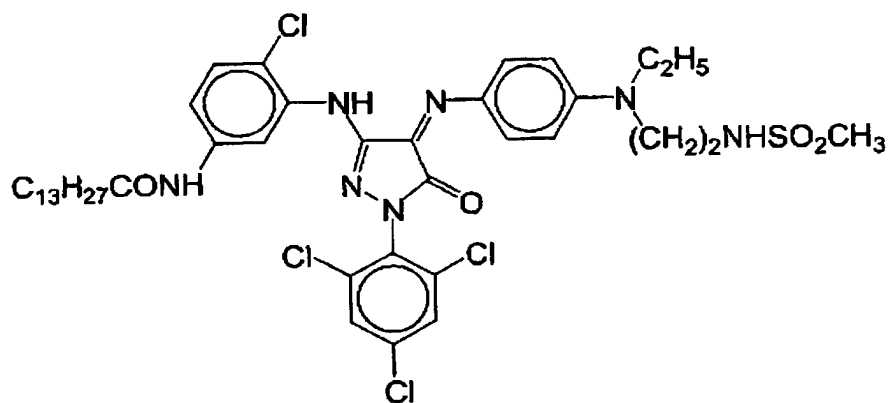
(Cpd-10) 色像安定剤



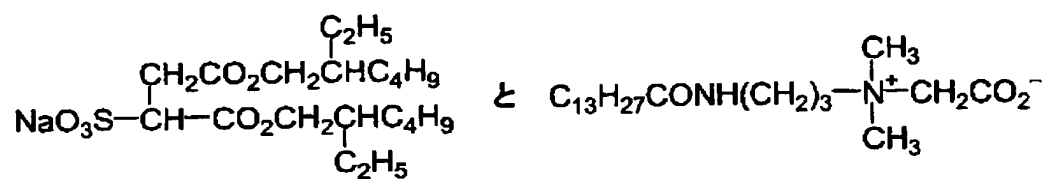
【0165】

【化 18】

(C p d - 1 1)



(C p d - 1 3) 界面活性剤

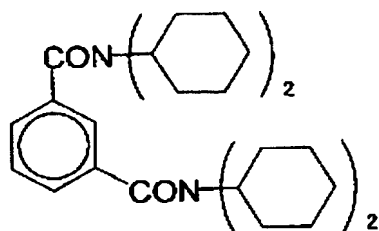


の 7 : 3 混合物 (モル比)

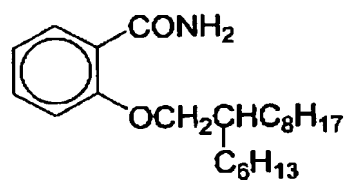
【0 1 6 6】

【化 19】

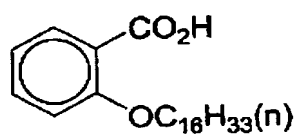
(Cpd-14)



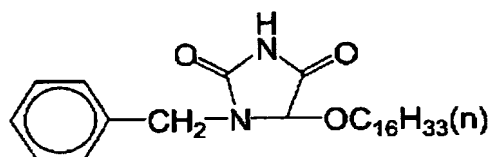
(Cpd-15)



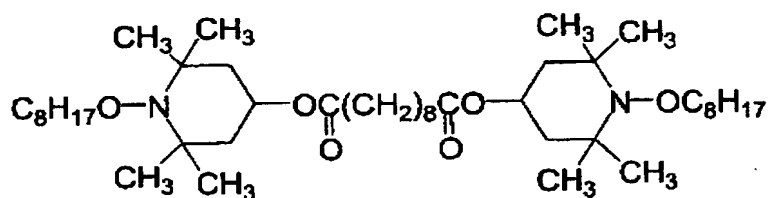
(Cpd-16)



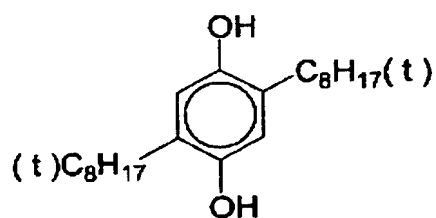
(Cpd-17)



(Cpd-18)



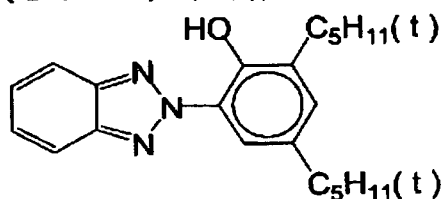
(Cpd-19) 混色防止剤



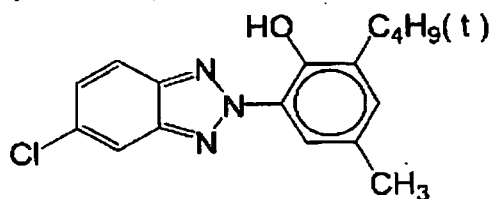
【0167】

## 【化 20】

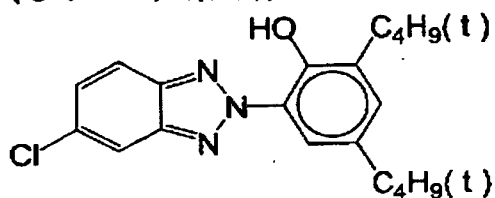
(UV-1) 紫外線吸収剤



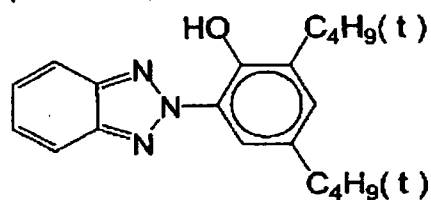
(UV-2) 紫外線吸収剤



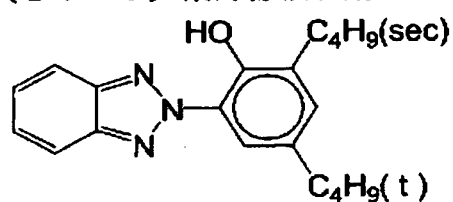
(UV-3) 紫外線吸収剤



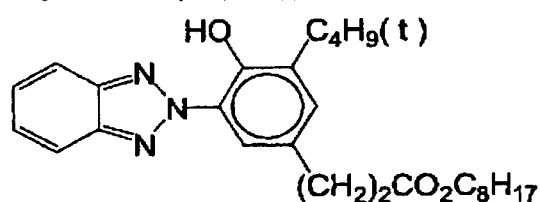
(UV-4) 紫外線吸収剤



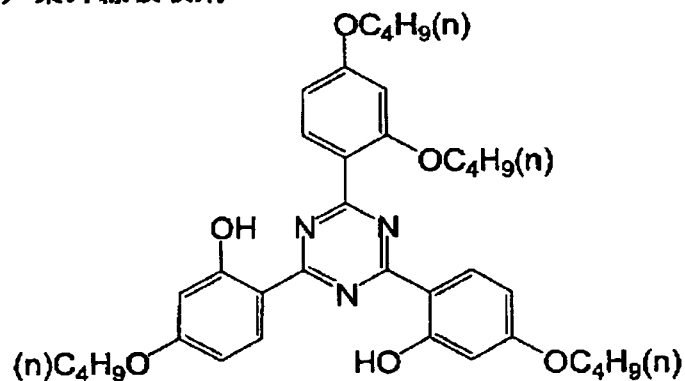
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

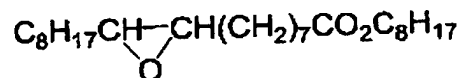
UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

## 【0168】

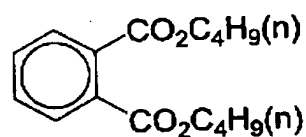


【化 2 1】

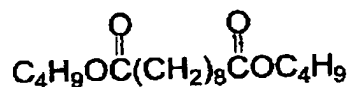
(S o l v - 1)



(S o l v - 2)



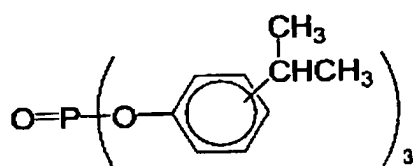
(S o l v - 3)



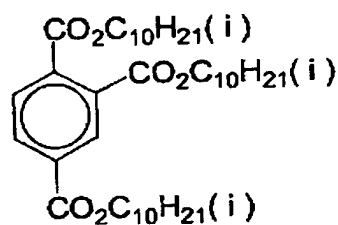
(S o l v - 4)



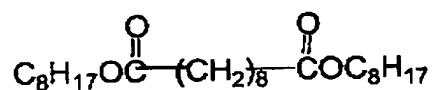
(S o l v - 5)



(S o l v - 7)



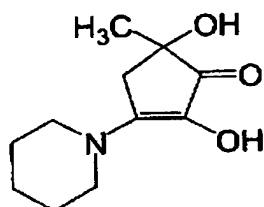
(S o l v - 8)



【0 1 6 9】

【化 2 2】

(S 1 - 4)



【0 1 7 0】

以上のようにして得られた試料を、試料 1 0 1 とした。試料 1 0 1 とは各乳剤

層の乳剤をそれぞれ表2のように替えた試料も同様に作製し試料102から108とした。

【0171】

【表2】

表2

試料名	B L乳剤 g/m <sup>2</sup>		G L乳剤 g/m <sup>2</sup>		R L乳剤 g/m <sup>2</sup>		総塗布銀 量
	乳 剤 名	銀 換 算 塗 布 量	乳剤名	銀 換 算 塗 布 量	乳剤名	銀 換 算 塗 布 量	g/m <sup>2</sup>
101	B-1	0.24	G-1	0.14	R-1	0.12	0.50
102	B-1	0.19	G-1	0.12	R-1	0.10	0.41
103	B-2	0.24	G-2	0.14	R-2	0.12	0.50
104	B-2	0.19	G-2	0.12	R-2	0.10	0.41
105	B-3	0.24	G-3	0.14	R-3	0.12	0.50
106	B-3	0.19	G-3	0.12	R-3	0.10	0.41
107	B-4	0.24	G-4	0.14	R-4	0.12	0.50
108	B-4	0.19	G-4	0.12	R-4	0.10	0.41

【0172】

試料は各写真構成層塗布液を塗布し感光材料とした後25℃55%RHのもとで10日間保存した後、シート状に裁断したものを搬送しながら、以下の露光、現像処理し、画像処理ムラの評価を行った。

【0173】

(光源A)

レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。

実効的なビーム径は、 $80\mu\text{m}$ で、走査ピッチは $42.3\mu\text{m}$  ( $600\text{dpi}$ )であり、1画素あたりの平均露光時間は、 $1.7\times 10^{-7}$ 秒であった（富士写真フイルム（株）フロンティア370）。

予め標準グレー出力用キャリブレーションを行って、均一グレー濃度の試料になるように露光した。

#### 【0174】

以下に処理工程を示す。

#### [処理]

下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで試料101を用いて連続処理を行った。

#### 【0175】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	$45.0^{\circ}\text{C}$	16秒	45mL
漂白定着	$40.0^{\circ}\text{C}$	16秒	35mL
リンス1	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス2	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス3 **	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス4	$38.0^{\circ}\text{C}$	8秒	121mL
乾燥	$80.0^{\circ}\text{C}$	16秒	

(注) \*感光材料 $1\text{m}^2$ あたりの補充量

\*\*富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス（3）に装着し、リンス（3）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は $50\sim 300\text{mL}/\text{分}$ を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは（1）から（4）への4タンク向流方式とした。

#### 【0176】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]

[タンク液]

[補充液]

水	800 mL	600 mL
蛍光増白剤 (FL-1)	5.0 g	8.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0 g	20.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.50 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン—		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナート エチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・ 3/2 硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.35	12.6

## 【0177】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/mL)		
	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g

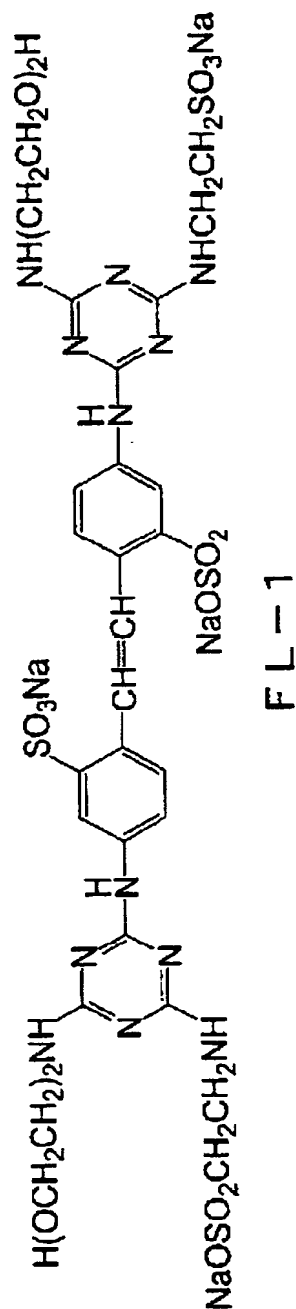
メタ重亜硫酸カリウム	2 3 . 1 g	4 6 . 2 g
水を加えて全量	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H ( 2 5 ℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6 . 0 0	6 . 0 0

【 0 1 7 8 】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0 . 0 2 g	0 . 0 2 g
脱イオン水 (電導度 $5 \mu S / c m$ 以下)	1 0 0 0 m L	1 0 0 0 m L
p H ( 2 5 ℃)	6 . 5	6 . 5

【 0 1 7 9 】

【化 23】



【0180】

富士写真フイルム（株）製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 330 を用いた。このプリンタープロセッサーは、シート搬送方式で上記の走査露光装置が搭載されている。ただし、工程時間を可変とするために必要により改造ラックを用いた。本実施例では、発色現像時間、漂白定着時間を一定（16 秒）

に保ちつつ（カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造）、搬送速度を変化させ、各搬送速度における濃度ムラの評価を行った。

なお、リンス処理槽及び処理ラックは、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環を下方向に変更し、タンク底部にプリーツ状の循環フィルターを装着した。

各搬送速度における各試料の濃度ムラ評価は、以下の方法で行った。その結果を表 3 にまとめた。

#### 【 0 1 8 1 】

各試料につき 2 0 枚のグレー画像を得た。

各グレー画像は、以下の基準に照らして官能評価した。

◎：全般にグレー画像が均一でほとんどムラが無いか、または画像ムラがあると認められる試料は 1 割未満である。

○：画像ムラがあると認められる試料は 1 割程度あるが、プリント仕上がりに影響するレベルのムラはない。

△：画像ムラがあると認められる試料は 1 割程度ある。

×：画像ムラがあると認められる試料は 1 割を超える。

××：画像ムラがあると認められる試料は 3 割を超える。

×××：画像ムラがあると認められる試料は 5 割を超える。

#### 【 0 1 8 2 】

得られた結果を表 3 に示した。本実施例の高速搬送型現像処理システムにおいて、一般式 (I) で表される化合物を含有しない比較用の試料 1 0 1 ～ 1 0 4 を高速搬送（2 7 . 8 mm / 秒以上）処理することにより画像ムラが著しく発生するが、本発明の試料 1 0 5 ～ 1 0 8 では発生せず（試料 1 0 5 が○、他は◎）、安定な品質のプリントを提供することができることが示された。

#### 【 0 1 8 3 】

【表 3】

表 3

試料名	シート搬送速度 (mm/sec)			
	25.0	27.8	36.0	50.0
試料101	××	×××	×××	×××
試料102	×	××	×××	×××
試料103	×	××	××	×××
試料104	×	××	××	××
試料105	×	○	○	○
試料106	×	◎	◎	◎
試料107	△	◎	◎	◎
試料108	△	◎	◎	◎

【0184】

## 実施例 2

実施例 1 の試料を用いて、シート搬送速度は、27.8 mm/sec 一定に保ち、ラックの変更により、漂白定着処理の時間を変えて処理した後、処理済み試料の濃度ムラを評価した。その結果、本発明の感光材料試料は漂白定着処理 30 秒以内で処理した場合には、すべて◎か、○の評価ランクであり、漂白定着工程の迅速化に取っても本発明は効果が大きいことが示された。

【0185】

## 実施例 3

実施例 1 では、乳剤の金増感剤として硫化金コロイド分散物、またはビス（1，4，5-トリメチルー1，2，4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレートを用いて行ったが、代わりに金（I）チオマンノースを用いて金増感を行い、その他は、すべて実施例 1 と同様に実験した結果、実施例 1 よりもさらに濃度ムラが少なくなる結果が得られた。

【0186】

## 【発明の効果】

乳剤層が 1-フェニルー 5-メルカプトテトラゾール誘導体を含有し、かつ高塩化銀型の本発明の感光材料は、シート形態で高速搬送処理という本発明の画像形成方法を行なった場合にも濃度ムラの少ない写真が得られる。しかもシート形



態で高速搬送処理に伴う高生産かつ安価に写真（カラープリント）を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感光材料をシート形態で高速搬送処理を行なって露光及び現像処理した場合でも仕上がり画像に濃度ムラが少ない写真が高生産性でかつ安価に得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いた画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 乳剤層が 1 - フェニルー 5 - メルカプトテトラゾール誘導体と高塩化銀型ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び該感光材料を高速シート搬送方式で高温迅速処理するカラー画像形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社